

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000538

International filing date: 18 January 2005 (18.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-300679  
Filing date: 14 October 2004 (14.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年 1 0 月 1 4 日  
Date of Application:

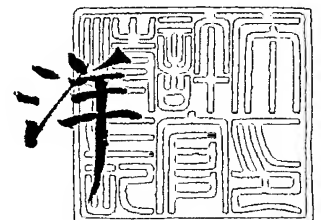
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 3 0 0 6 7 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 3 0 0 6 7 9 ]

出      願      人            旭化成エレクトロニクス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    2 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川





【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1041093  
【提出日】 平成16年10月14日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 77/06  
G03F 7/037

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成エレクトロニクス株式会社  
内  
【氏名】 片岡 康浩

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成エレクトロニクス株式会社  
内  
【氏名】 丹羽 基博

【特許出願人】  
【識別番号】 303046277  
【氏名又は名称】 旭化成エレクトロニクス株式会社  
【代表者】 鴻巣 誠

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 228062  
【納付金額】 16,000円

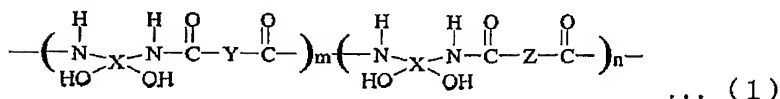
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

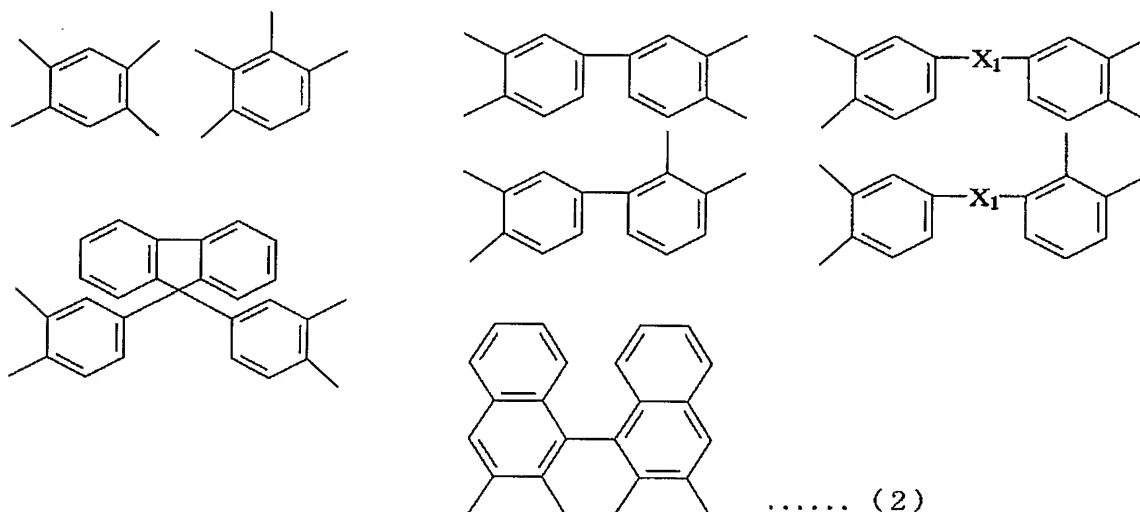
(A) 一般式 (1) で表わされる構造を有する、ヒドロキシポリアミド 100 質量部、  
 (B) 架橋剤 1 ~ 50 質量部を含むことを特徴とする樹脂組成物。

## 【化 1】



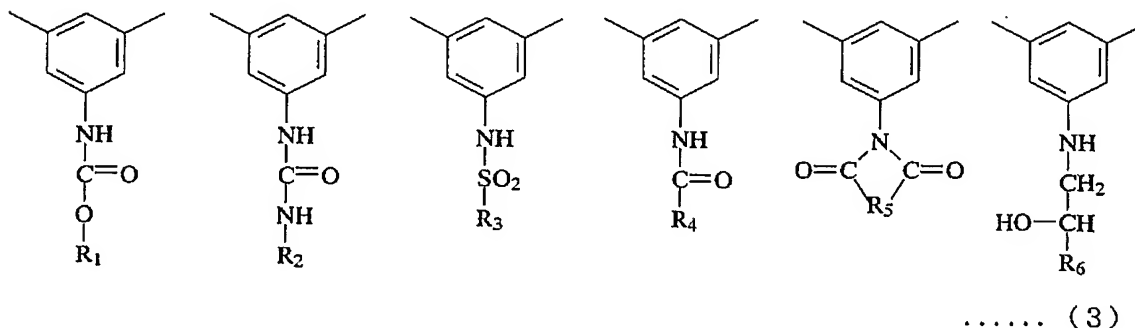
(式中、 $m$  及び  $n$  は、 $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m+n \leq 1000$ 、及び  $0.05 \leq m/(m+n) \leq 1$  を満たす整数である。また、繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。式中の  $X$  は、下式 (2) で表される基の中から選ばれる少なくとも 1 つの 4 価の有機基、式中の  $Y$  は、下式 (3) で表される基の中から選ばれる少なくとも 1 つの 2 価の有機基、式中の  $Z$  は、下式 (4) で表される基の中から選ばれる少なくとも 1 つの 2 価の基を示す。)

## 【化 2】



(式中、 $X_1$  は下式 (5) で表される基の中から選ばれる 2 価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも 1 個の基で置換されていても良い。)

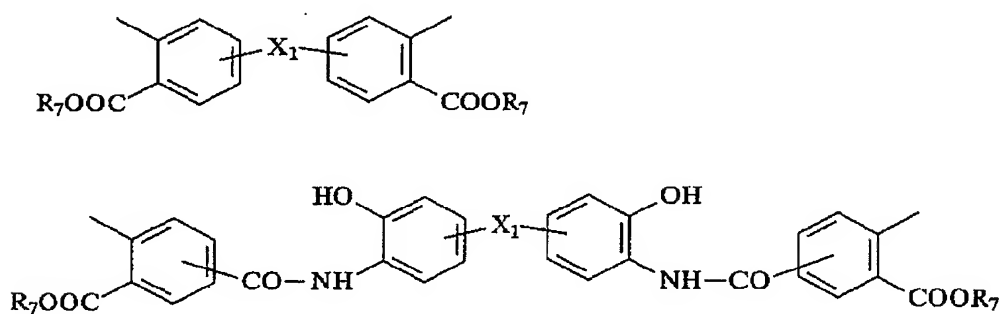
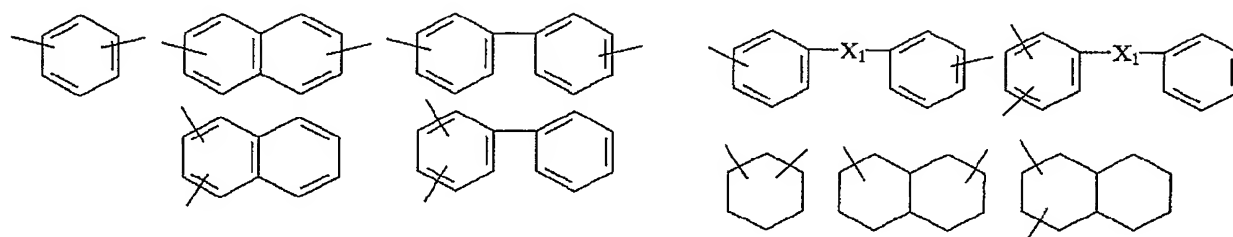
## 【化 3】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_6$  は 1 価の有機基であり、 $R_5$  は 2 価の有機基である。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル

基からなる群の中から選ばれる、少なくとも 1 個の基で置換されていても良い。)

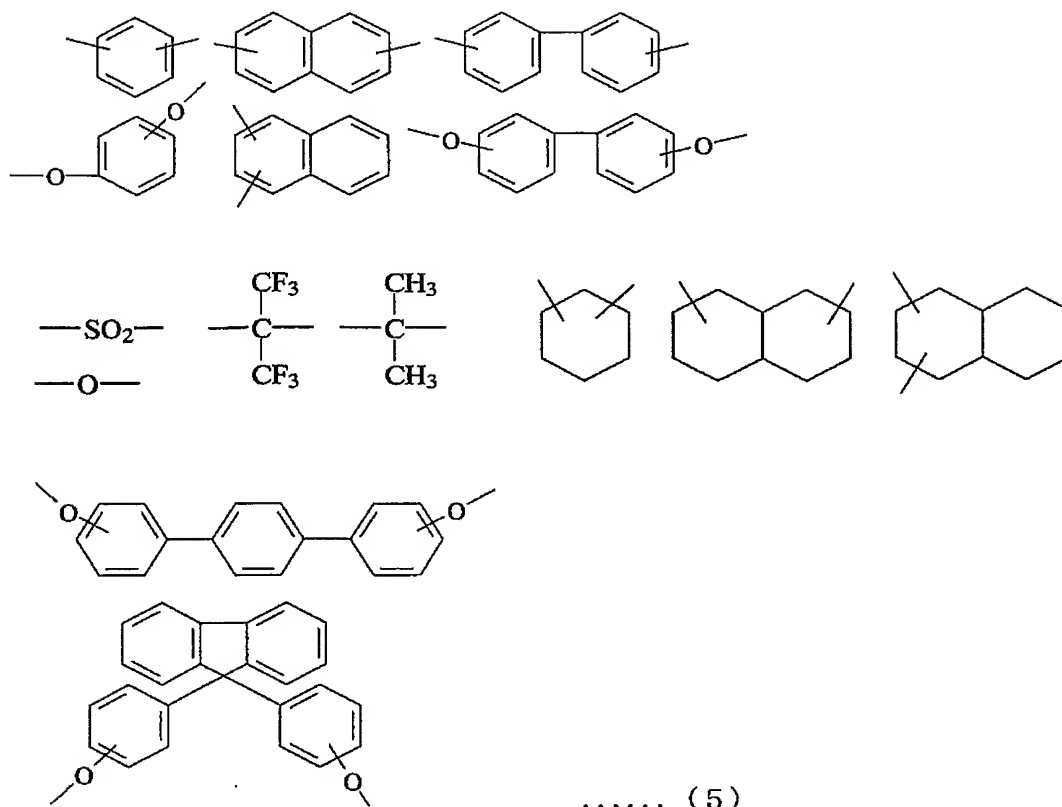
## 【化 4】



..... (4)

(式中、 $R_7$  は 1 価の有機基であり、 $X_1$  は下式 (5) で表される基中から選ばれる 2 価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘプチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも 1 個の基で置換されていても良い。)

## 【化 5】



(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも１個の基で置換されていても良い。)

## 【請求項 2】

(B) 架橋剤がアクリレート系化合物である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 3】

(B) 架橋剤がエポキシ系化合物である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 4】

(A) ヒドロキシポリアミド 100 質量部に対して (C) ナフトキノンジアジド基を有する光活性化合物 1 ～ 100 質量部、及び (D) 有機溶媒を含み、ポジ型感光性を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載の樹脂組成物を基板上に塗布し、得られた塗膜をマスクを介して化学線で露光するか、または化学線を直接照射した後、露光部または化学線照射部を現像液により溶出除去し、次いで得られたポジ型レリーフパターンを 150 ～ 400℃で加熱することを特徴とする、硬化レリーフパターンの製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載の製造方法により得られる硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性樹脂の前駆体となる樹脂組成物、耐熱性樹脂からなる硬化レリーフパターンの作製方法、及びそれを用いた半導体装置に関する。更に詳しくは、電気特性、機械特性、物理特性に優れ、中でも特に熱特性に優れ、半導体用の層間絶縁膜、表面保護膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜、光導波路等に好適に用いられるポリベンゾオキサゾール樹脂を与える前駆体となる樹脂組成物、該組成物を用いた硬化レリーフパターンの製造方法、及び該硬化レリーフパターンを有してなる半導体装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子部品の絶縁材料や、半導体装置のパッシベーション膜、表面保護膜、層間絶縁膜などには、優れた耐熱性と電気特性、機械特性を併せ持つポリイミド樹脂からなる塗膜が用いられて来た。

このポリイミド樹脂塗膜を形成するにあたっては、非感光型ポリイミド前駆体組成物、または感光性ポリイミド前駆体組成物を使用することが可能であるが、後者の形で供されるものを基板上に塗布し、露光し、現像し、熱イミド化処理を施すことにより、耐熱性を有する硬化レリーフパターンをより容易に形成させることができる。従って、パターンを形成する必要のない塗膜としてポリイミド樹脂を使用する場合はどちらでもよいが、ポリイミド樹脂からなる硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置を製造するにあたっては、感光性ポリイミド前駆体組成物は、旧来の非感光型ポリイミド前駆体組成物を用いる場合に比べて、大幅な工程短縮が可能となるという優れた特徴を有している。

【0003】

しかしながら、上記の感光性ポリイミド前駆体組成物を用いる場合、その現像工程においては、現像液としてピロリドン類やケトン類などの多量の有機溶剤を用いる必要があり、安全性および近年の環境問題への関心の高まりから、脱有機溶剤対策が求められてきている。これを受け、最近になって、上記材料分野では、フォトレジストと同様に、希薄アルカリ水溶液で現像可能な耐熱性感光性樹脂材料の提案が各種なされている。

中でもアルカリ水溶液に可溶なヒドロキシポリアミド、例えば、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を利用する方法が、近年注目されている。このようなものとしては、例えば、当該樹脂とナフトキノンジアジドなどの光活性成分とを混合して、ポジ型感光性材料として用いる方法（例えば、特許文献1参照。）や、当該樹脂のフェノール性水酸基の一部に光重合性の不飽和二重結合を有する基を導入し、これと光重合性の不飽和二重結合を有する化合物、光重合開始剤などを混合してネガ型感光性材料として用いる方法（特許文献2参照。）などが提案されている。

【0004】

このような方法によると、現像後のレリーフパターン形成が容易で、かつ組成物の保存安定性も良好であり、また当該前駆体を加熱硬化させたポリベンゾオキサゾール樹脂からなる硬化レリーフパターンは、ポリイミド樹脂からなる硬化レリーフパターンと同等の熱硬化膜特性を有していることなどから、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、有機溶剤現像型のポリイミド前駆体の有望な代替材料として注目されている。

一方で、上記材料が用いられる半導体装置のパッケージング方法の変遷も著しい。旧来のリードフレームを金線ワイヤで半導体装置と繋ぐLOCパッケージに変わり、近年は集積度や機能の向上とチップサイズ矮小化の観点から、パッケージを多層配線化する傾向が有る。そのため、当該構造の形成過程でポリイミド樹脂塗膜やポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜が晒される条件も以前に増して多様化しており、強酸、強塩基、例えばジメチルスルフォキシドなどの有機溶媒とエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの塩基性有機化合物などで構成されたフォトレジスト剥離液などに対する、より一



層の耐薬品性が要求されている。

#### 【0005】

また、同様の理由から、半導体装置のプリント配線基板への実装方法も、従来の金属ピンと鉛-錫共晶ハンダによる実装方法から、チップサイズパッケージを目指し、より高密度実装が可能なBGA（ボールグリッドアレイ）など、ポリイミド樹脂塗膜やポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜が、直接ハンダバンプに接触する構造へと変化しつつある。

つまり、ポリイミド樹脂塗膜やポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜が、ハンダバンプのリフロー工程などにおいて、フラックスに接触する状況が生じ、よりいっそうの耐熱性、及び耐フラックス性が要求されるようになってきた。

ポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜は、一般的には、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸化合物を重縮合して、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を作製し、これを有機溶媒に溶かし、ワニス状にしてコーティング等による塗膜形成を行ったのち、更に高温に加熱することにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂に変換して作成する。

#### 【0006】

耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性を満足すべく設計されたポリベンゾオキサゾール樹脂の具体的な例としては、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体や、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルと4, 4'-ビフェニルジカルボン酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンとテレフタル酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと4, 4'-ビフェニルジカルボン酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体等を加熱硬化させたものが提案されている。

#### 【0007】

このように、テレフタル酸、及び4, 4'-ビフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸を用いてポリベンゾオキサゾール樹脂を剛直骨格のポリマーとすることにより、耐熱性の向上を図ることは可能である。しかしながら、その一方で、ナフトキノンジアジドなどの光活性化化合物を加えてポジ型感光性を有する樹脂組成物とした場合、該剛直骨格のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、それ自身のアルカリ水溶液に対する溶解性が低下することと、水銀ランプの出射光であるi線の透過性が著しく下がる為に、i線ステッパーを用いたリソグラフィ工程が困難になるという問題がある。また、有機溶媒への溶解度が低下し、樹脂組成物そのものを作製することが困難になるという問題もある（特許文献3参照）。

#### 【0008】

これに対して、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、イソフタル酸、又はジフェニルエーテルジカルボン酸を用いたポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の場合は、i線透過性に優れ、有機溶媒に対して溶解性が高いため種々の形状に容易に加工することが可能である。しかしながら、ポリベンゾオキサゾール樹脂への変換後の耐熱性、耐薬品性、耐フラックス性は、前述の剛直骨格のポリベンゾオキサゾール樹脂に比べると低下してしまうという問題がある（特許文献3参照）。

そこで、有機溶媒に対する溶解性が高いポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体組成物であって、加熱硬化後のポリベンゾオキサゾール樹脂が、高い耐熱性、耐薬品性、耐フラックス性を満足するものが求められている。

【特許文献1】特公平1-46862号公報

【特許文献2】特開2002-12665号公報

【特許文献3】特開2003-105086号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明は、光活性化化合物を添加してポジ型感光性を有する樹脂組成物として使用した場



【課題を解決するための手段】

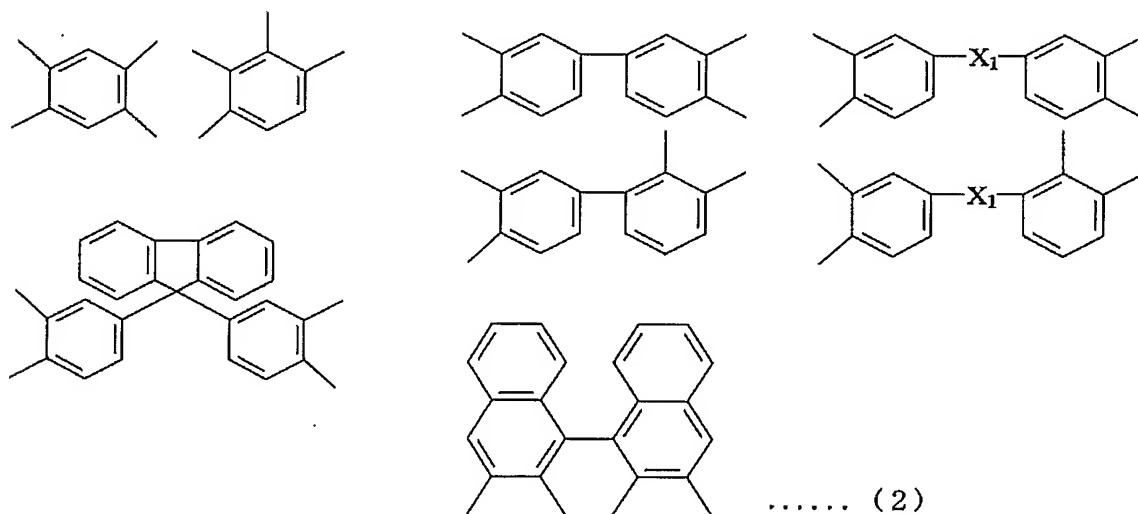
本発明者は、前記のような従来のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体が有する問題点を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、ヒドロキシポリアミドの主鎖構造中に 5-アミノイソフタル酸誘導体を共重合した樹脂と架橋剤を含む樹脂組成物が、本発明の目的を満たし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 1】

$$\text{---}\left(\text{N}^{\text{H}}\text{---X---N}^{\text{H}}\text{---C}^{\text{O}}\text{---Y---C}^{\text{O}}\right)_m\left(\text{N}^{\text{H}}\text{---X---N}^{\text{H}}\text{---C}^{\text{O}}\text{---Z---C}^{\text{O}}\right)_n\text{---} \quad \dots (1)$$

(式中、 $m$ 及び $n$ は、 $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 、及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ を満たす整数である。また、繰返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。式中の $X$ は、下式(2)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの4価の有機基、式中の $Y$ は、下式(3)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の有機基、式中の $Z$ は、下式(4)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の基を示す。)

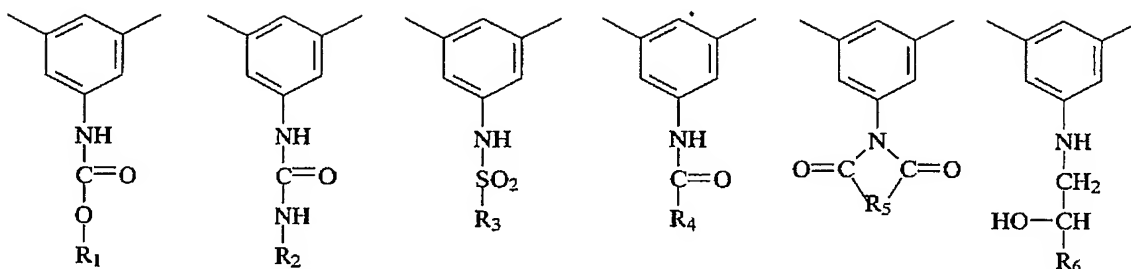
【化2】



(式中、X<sub>1</sub>は下式(5)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0015】

【化3】



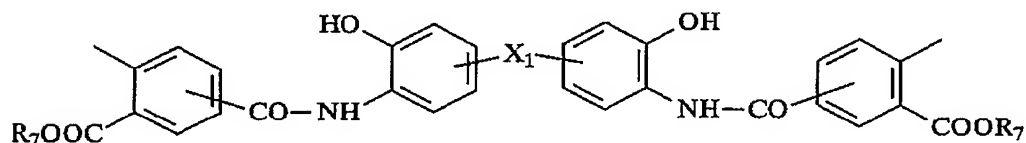
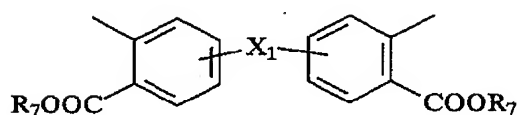
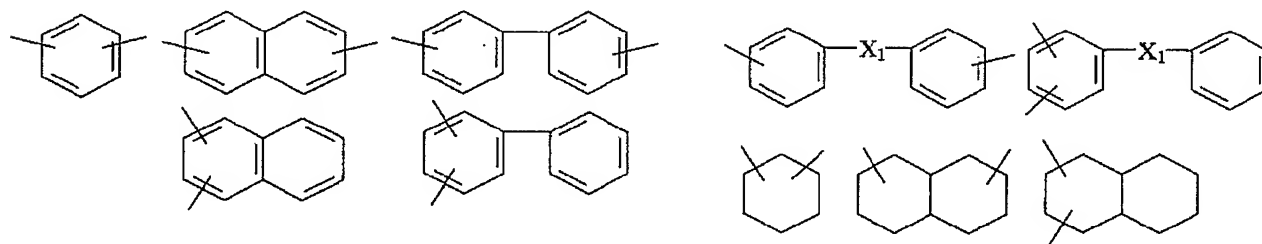
..... (3)

【0016】

(式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6$  は1価の有機基であり、 $R_5$  は2価の有機基である。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0017】

【化4】



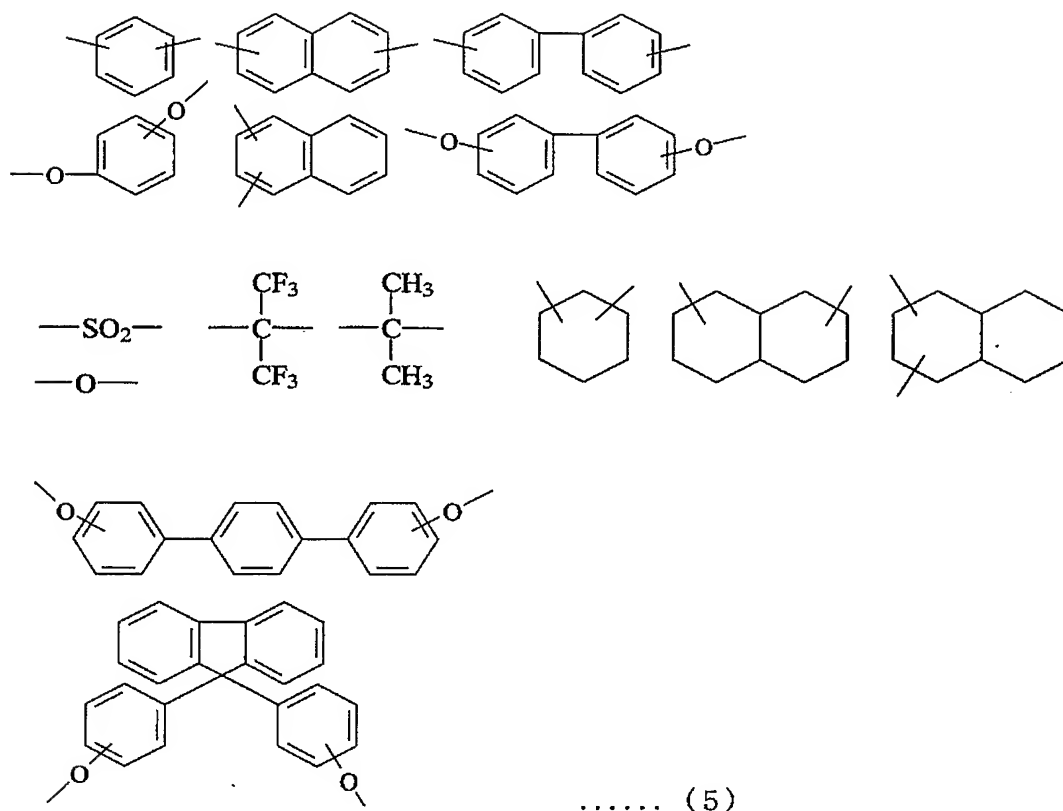
..... (4)

【0018】

(式中、 $R_7$  は1価の有機基であり、 $X_1$  は下式(5)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0019】

## 【化5】



## 【0020】

(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

本発明の樹脂組成物においては、(B)架橋剤がアクリレート系化合物、またはエポキシ系化合物であることが好ましい。

## 【0021】

本発明の樹脂組成物においては、(A)ヒドロキシポリアミド100質量部に対して(C)ナフトキノンジアジド基を有する光活性化合物1~100質量部、及び(D)有機溶媒を含み、ポジ型感光性を有する樹脂組成物であることがより好ましい。

## 【0022】

本発明の二は、上記ポジ型感光性を有する樹脂組成物を基板上に塗布し、得られた塗膜をマスクを介して化学線で露光するか、または化学線を直接照射した後、露光部または化学線照射部を現像液により溶出除去し、次いで得られたポジ型レリーフパターンを150~400℃で加熱することを特徴とする、硬化レリーフパターンの製造方法を提供する。

本発明の三は、上記の製造方法により得られる硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0023】

本発明の樹脂組成物は、ナフトキノンジアジド基を有する光活性化合物を添加してポジ型感光性を有する樹脂組成物として使用した場合は、露光機でリソグラフィーが可能であり、有機溶媒に対する優れた溶解性を示し、加熱硬化後のポリベンゾオキサゾール樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐フラックス性に優れるという効果を有する。また、本発明の硬化レリーフパターンの製造方法により、該ポリベンゾオキサゾール樹脂からなる硬化レリーフパターンを形成した基板を容易に製造することができる。さらに、本発明の半導体装置に

【発明を実施するための最良の形態】

＜樹脂組成物＞

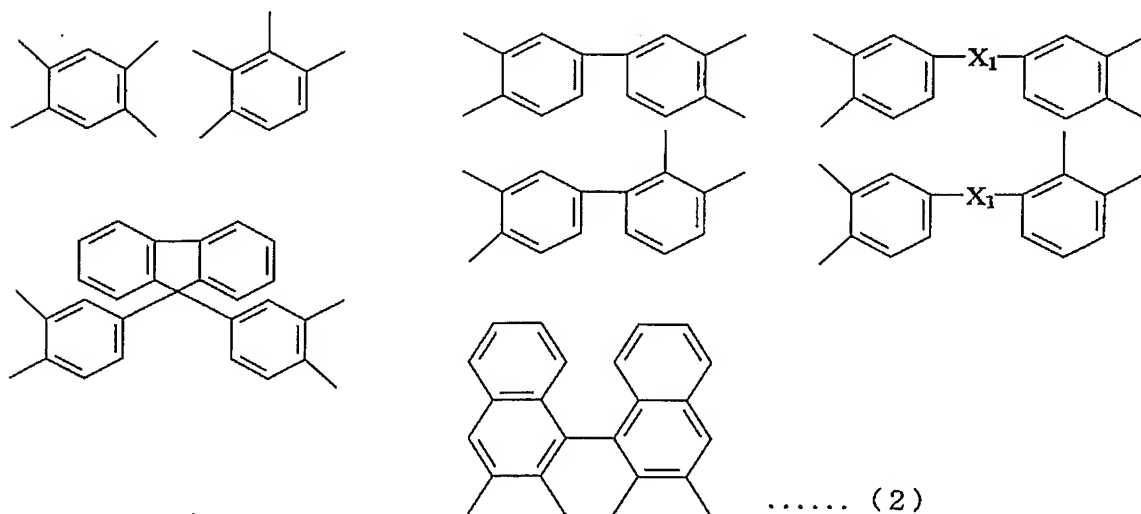
(A) ヒドロキシポリアミド

【 0 0 2 5 】

$$\text{---}\left(\text{N}^{\text{H}}\text{---}\underset{\text{HO}}{\underset{\text{OH}}{\text{X}}}\text{---}\text{N}^{\text{H}}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{Y}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\right)_m\left(\text{N}^{\text{H}}\text{---}\underset{\text{HO}}{\underset{\text{OH}}{\text{X}}}\text{---}\text{N}^{\text{H}}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{Z}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\right)_n\text{---} \quad \dots (1)$$

(式中、 $m$ 及び $n$ は、 $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 、及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ を満たす整数である。また、繰返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。式中の $X$ は、下式(2)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの4価の有機基、式中の $Y$ は、下式(3)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の有機基、式中の $Z$ は、下式(4)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の基を示す。)

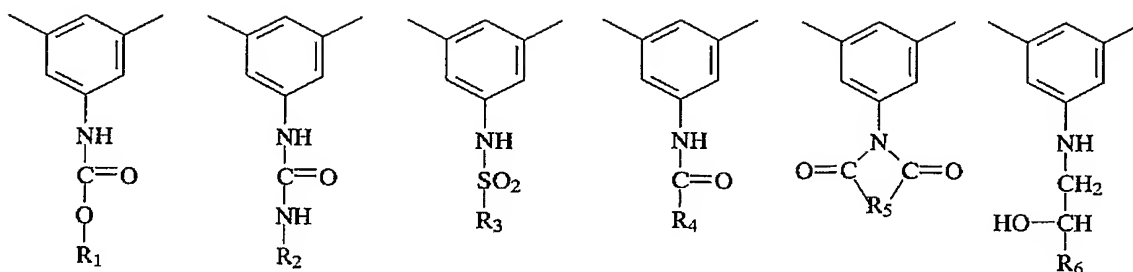
【化 7】



(式中、X<sub>1</sub>は下式(5)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0029】

【化8】



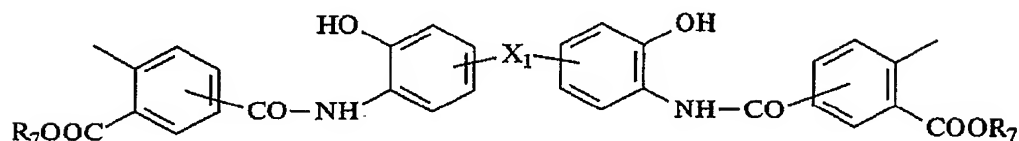
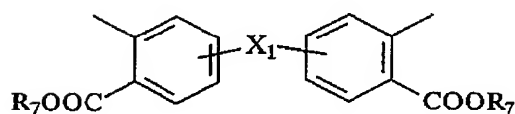
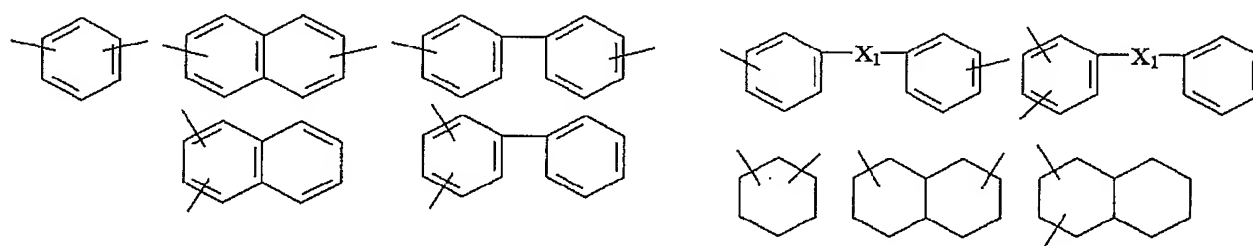
..... (3)

【0030】

(式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6$  は1価の有機基であり、 $R_5$  は2価の有機基である。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0031】

【化9】



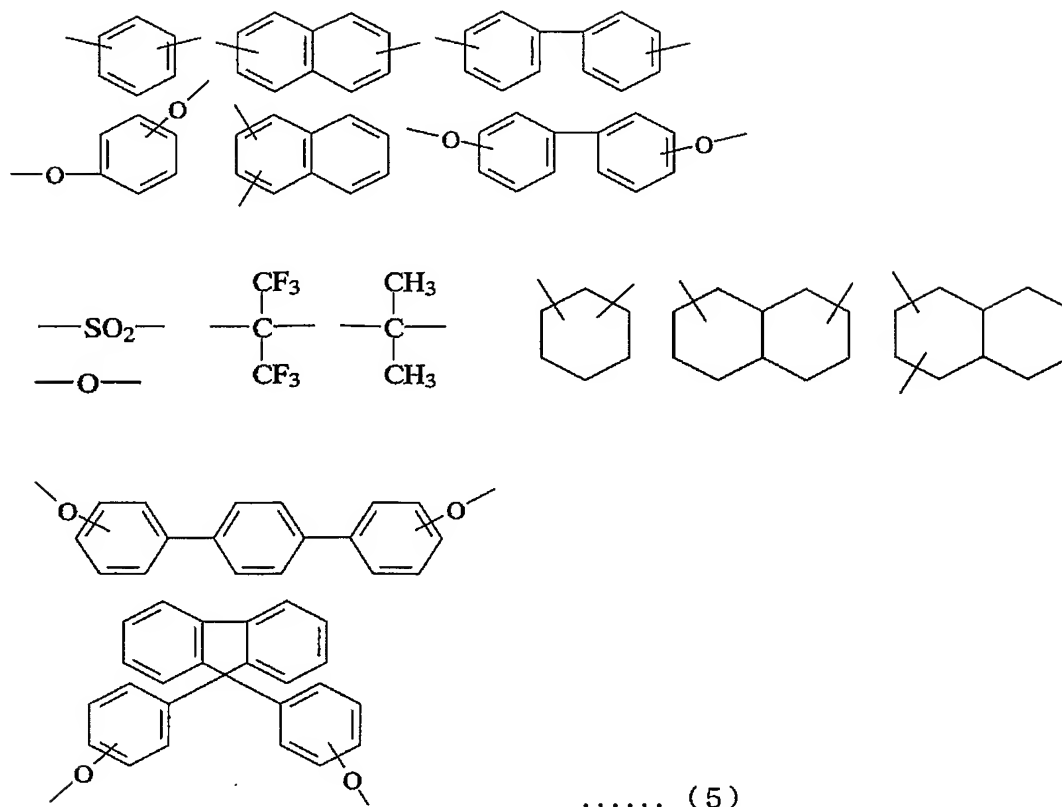
..... (4)

【0032】

(式中、 $R_7$  は1価の有機基であり、 $X_1$  は下式(5)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0033】

## 【化10】



## 【0034】

(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

## 【0035】

式(2)で表される4価の有機基を有するビスアミノフェノール化合物X(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>としては、2,4-ジアミノレゾルシノール、4,6-ジアミノレゾルシノール、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロ

プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-6, 6'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル等が挙げられる。

#### 【0036】

本発明の樹脂組成物の構成成分であるヒドロキシポリアミドを製造するにあたって、これらのビスアミノフェノール化合物  $X(OH)_2(NH_2)_2$  は単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせて使用してもよい。

また、4価の有機基を有するビスアミノフェノール化合物の代わりに、基材との接着性を高めるためにケイ素原子を有するジアミンを共重合しても良い。好ましい該ジアミンとしては、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス( $\gamma$ -アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス( $\gamma$ -アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス( $\gamma$ -アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン等が挙げられる。

ケイ素原子を有するジアミンを共重合させる場合、該ジアミンのビスアミノフェノール化合物に対する共重合量は、0~30モル%が好ましく、0~20モル%であることがより好ましい。

#### 【0037】

式(3)で表される2価の有機基を有するジカルボン酸  $Y(COOH)_2$  は、具体的には、5-アミノイソフタル酸誘導体である。該誘導体は以下の3つの系に分けることができる。

系1の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と熱架橋基を有する酸クロライド、酸無水物、イソシアネート、又はエポキシ化合物等とを反応させることで、5-アミノイソフタル酸のアミノ基に熱架橋基を導入した化合物である。

#### 【0038】

該熱架橋基としては、150度~400度の範囲で自己架橋反応もしくはフェノール化合物と架橋反応を起こすものが望ましく、ノルボルネン基、グリシジル基、シクロヘキセン基、エチニル基、アリル基、ビニル基、アルデヒド基、ベンゾシクロブテン基、フリル基、フルフリル基、ジメトキシジメチルアミノ基、ジヒドロキシジメチルアミノ基、アルキニル基、アルケニル基、オキセタン基、メタクリレート基、アクリレート基、シアノ基、チオフェン基、マレイミド基等が好ましい例としてあげられる。

#### 【0039】

該熱架橋基を有する酸クロライド、酸無水物、イソシアネート、又はエポキシ化合物としては、具体的には、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、エキソ-3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、3-エチニル-1, 2-フタル酸無水物、4-エチニル-1, 2-フタル酸無水物、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、マレイン酸無水物、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタ

ル酸、アリルスクシン酸無水物、3-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸クロライド、2-フランカルボン酸クロライド、クロトン酸クロライド、ケイ皮酸クロライド、メタクリル酸クロライド、アクリル酸クロライド、プロピオリック酸クロライド、テトロリック酸クロライド、チオフェン2-アセチルクロライド、p-スチレンスルホンクロライド、イソシアナートエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート及びアリルグリシジルエーテル等があげられる。

#### 【0040】

系2の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基をウレタン型保護基、アシル型保護基、アルキル型保護基、シリコン型保護基、又はウレア型保護基等で保護した化合物である。この保護基はヒドロキシポリアミドを加熱によって閉環させる工程で脱離し、アミノ基が再生するものを選択する。再生したアミノ基は、ポリマー主鎖の一部、または末端部と架橋反応を起こす。

ウレタン型保護基としては、ベンジルオキシカルボニル基、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニル基、p-ニトロベンジルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基、イソボルニルベンジルオキシカルボニル基、及びp-ビフェニルイソプロピルベンジルオキシカルボニル基等があげられる。

#### 【0041】

5-アミノイソフタル酸のアミノ基をウレタン型保護基で保護するには、具体的には以下の化合物を用いる。クロロギ酸メチルエステル、クロロギ酸エチルエステル、クロロギ酸n-プロピルエステル、クロロギ酸イソプロピルエステル、クロロギ酸イソブチルエステル、クロロギ酸2-エトキシエステル、クロロギ酸-sec-ブチルエステル、クロロギ酸ベンジルエステル、クロロギ酸2-エチルヘキシルエステル、クロロギ酸アリルエステル、クロロギ酸フェニルエステル、クロロギ酸2, 2, 2-トリクロロエチルエステル、クロロギ酸-2-ブトキシエチルエステル、クロロギ酸-p-ニトロベンジルエステル、クロロギ酸-p-メトキシベンジルエステル、クロロギ酸イソボルニルベンジルエステル、クロロギ酸-p-ビフェニルイソプロピルベンジルエステルなどのクロロギ酸エステル類、2-t-ブチルオキシカルボニル-オキシイミノ-2-フェニルアセトニトリル、S-t-ブチルオキシカルボニル-4, 6-ジメチル-チオピリミジン、ジ-t-ブチルジカルボナート等が挙げられる。

#### 【0042】

アシル型保護基としては、ホルミル基、フタロイル基、ジチアスクシノイル基、トシル基、メシル基、o-ニトロフェニルスルフェニル基、o-ニトロピリジンスルフェニル基、及びジフェニルホスフィニル基があげられる。

アシル型保護試薬としては、N-エトキシカルボニルフタルイミド、エチルジチオカルボニルクロライド、ギ酸クロライド、ベンゾイルクロライド、p-トルエンスルホン酸クロライド、メタンスルホン酸クロライド、アセチルクロライド等が挙げられる。

アルキル型保護基としては、トリフェニルメチル基、及び2-ベンゾイル-1-メチルビニル基等があげられる。

#### 【0043】

アルキル型保護試薬としては、塩化トリチル等が挙げられる。

シリコン型保護基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、及びt-ブチルジフェニルシリル基があげられる。

シリコン型保護試薬としては、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(ジメチルアミノ)トリメチルシラン、トリメチルシリルジフェニル尿素、ビス(トリメチルシリル)尿素などが挙げられる。

#### 【0044】

ウレア型保護基としては、5-アミノイソフタル酸と各種モノイソシアネート化合物と



を反応させれば良い。

該モノイソシアネート化合物としては、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸 *n*-ブチル、イソシアン酸 *n*-オクタデシル、イソシアン酸 *o*-トリルがあげられる。

系 3 の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基をジカルボン酸無水物と反応させた化合物である。

ジカルボン酸無水物としては、1, 2-フタル酸無水物、及びシス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物等があげられる。

本発明の樹脂組成物の構成成分であるヒドロキシポリアミドを製造するにあたって、これらのジカルボン酸  $Y(COOH)_2$  は単独で用いてもよく、また 2 種類以上組み合わせ使用してもよい。

#### 【0045】

式 (4) で表される 2 価の有機基を有するジカルボン酸  $Z(COOH)_2$  の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-スルホニルビス安息香酸、3, 4'-スルホニルビス安息香酸、3, 3'-スルホニルビス安息香酸、4, 4'-オキシビス安息香酸、3, 4'-オキシビス安息香酸、3, 3'-オキシビス安息香酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジメチル-3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、9, 9-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3, 3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3, 3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-*p*-ターフェニル、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-*m*-ターフェニル、3, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-*p*-ターフェニル、3, 3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-*p*-ターフェニル、3, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-*m*-ターフェニル、3, 3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-*m*-ターフェニル、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-*p*-ターフェニル、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-*m*-ターフェニル、3, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-*p*-ターフェニル、3, 3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-*p*-ターフェニル、3, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-*m*-ターフェニル、3, 3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-*m*-ターフェニル、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2, 4, 5, 6-テトラフルオロイソフタル酸、2, 3, 5, 6-テトラフルオロテレフタル酸、5-トリフルオロメチルイソフタル酸、4-エチニルイソフタル酸、5-エチニルイソフタル酸等が挙げられる。

#### 【0046】

また、テトラカルボン酸二無水物を、モノアルコール、モノアミン等で開環したジカルボン酸として使用することもできる。ここでモノアルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール等が挙げられ、モノアミンの例としては、ブチルアミン、アニリン、等が挙げられる。または別法としてテトラカルボン酸二無水物とビスアミノフェノールもしくはジ



アミンを反応させて、生成するカルボン酸残基を、モノアルコールまたはモノアミンにより、エステル化またはアミド化することもできる。

さらには、ビスアミノフェノールに対してトリメリット酸クロリドを反応させて、テトラカルボン酸二無水物を生成し、上記のテトラカルボン酸無水物と同様の方法で開環してジカルボン酸として使用することもできる。

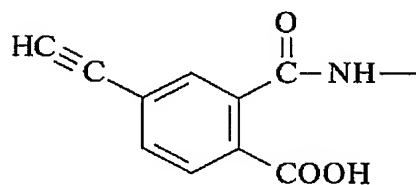
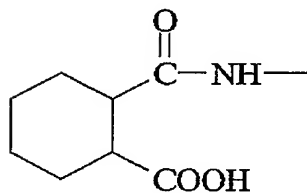
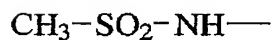
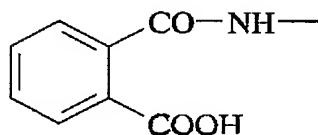
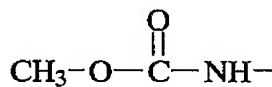
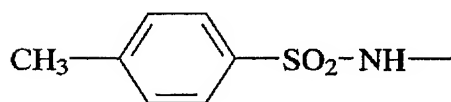
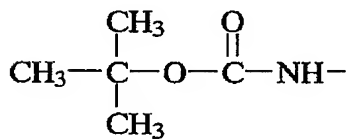
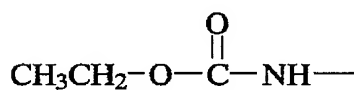
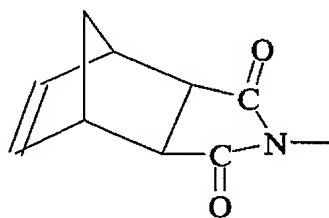
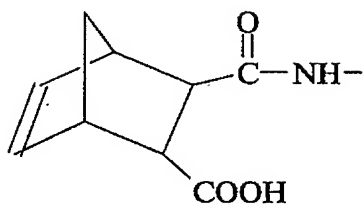
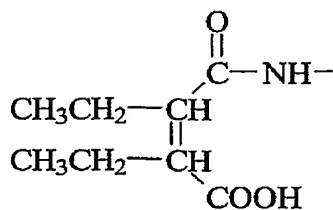
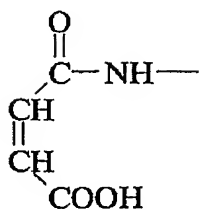
【0047】

本発明の樹脂組成物の構成成分であるヒドロキシポリアミドを製造するにあたって、これらのジカルボン酸  $Z(COOH)_2$  は単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせ使用してもよい。

さらに、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するヒドロキシポリアミドにおいて、その末端基を特定の有機基で封止することも本発明の範囲に含まれる。このような封止基としては、例えば、特開平5-197153号公報に記載されている有機基が挙げられ、これらで封止した場合、加熱硬化後の硬化レリーフパターンの機械物性や形状が良好となることが期待される。このような封止基のうちの好適例としては、以下のものが挙げられる。

【0048】

## 【化 1 1】



## 【0049】

本発明の樹脂組成物の構成成分であるヒドロキシポリアミドの製造方法として、酸クロリド法を例として説明する。酸クロリド法では、使用する酸クロリドは、まず、N,N-ジメチルホルムアミド、ピリジン等の触媒存在下で、ジカルボン酸と過剰量の塩化チオニルとを反応させ、過剰の塩化チオニルを加熱及び減圧により留去した後、残さをヘキサン、トルエン等の溶媒で再結晶することにより、単離して使用することができるし、単離せずに、そのまま、反応液を使用することができる。このようにして製造したジカルボン酸クロリドを、ビスアミノフェノール化合物と共に、通常N-メチル-2-ピロリドン、又はN,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解し、トリエチルアミン、又はピリジン等の酸受容剤存在下で、室温ないし-30℃で反応させることにより、ヒドロキシポリ

アミドを得ることが出来る。

【0050】

前記ビスアミノフェノール化合物X (OH)<sub>2</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の少なくとも1種と、前記ジカルボン酸Y (COOH)<sub>2</sub> の少なくとも1種とを、用いることにより得られたヒドロキシポリアミドの繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても良い。また、ジカルボン酸Y (COOH)<sub>2</sub> 由来の繰り返し単位と、ジカルボン酸Z (COOH)<sub>2</sub> 由来の繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても良い。

この場合、2種以上のビスアミノフェノール化合物、又は2種以上のジカルボン酸を同時に反応溶液に加えると、繰り返し単位はランダム的配列になる。一方、2種以上のビスアミノフェノール化合物、又は2種以上のジカルボン酸を時間差をおいて反応溶液に加えるか、又は1種のビスアミノフェノール化合物と1種のジカルボン酸との反応操作で得られるヒドロキシポリアミド反応溶液をビスアミノフェノール化合物、又はジカルボン酸の少なくとも片方を別種とした反応操作で得られるヒドロキシポリアミドとを縮合させることにより、繰り返し単位の配列はブロック的になる。

【0051】

本発明の樹脂組成物の構成成分であるヒドロキシポリアミドは、加熱することによりオキサゾール化反応、とともに架橋反応を生じるという特徴を有する。即ち、共重合させた5-アミノイソフタル酸部分で一部架橋したポリベンゾオキサゾール樹脂を得ることができる。

式(A)で示した構造中のm及びnは、その合計が2～1000までの整数であるが、好ましくは、5～100までとするのが良い。ここで、mとnの合計が1000を超えると、有機溶媒への溶解性が低くなり取り扱いが非常に困難になるため好ましくない。また、m及びnは $0.05 \leq (m/(m+n)) \leq 1$ を満たす整数であるが、好ましくは、 $0.1 \leq (m/(m+n)) \leq 1$ とするのがよい。 $(m/(m+n))$ の値が0.05未満の場合は架橋密度が少ないため、耐熱性・耐薬品性向上の効果が小さくなる。

【0052】

(B) 架橋剤

本発明の樹脂組成物の構成成分である架橋剤としては、熱により架橋反応を起こす化合物が好ましく、アクリレート系化合物、エポキシ系化合物、メチロール系化合物、アミノ樹脂等があげられる。

アクリレート系化合物は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、及びメタクリルアミド等から選ばれる基を分子内にもつ化合物をいう。好ましいものの具体例としては、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレートビスフェノールA EO変性ジアクリレート等が挙げられる。

【0053】

また、新中村化学工業社製NK-エステルシリーズ M-20G、M-40G、M-90G、M-230G、CB-1、SA、S、AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、AM-90G、A-SA、LA、1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、BG、HD、NPG、9PG、701、BPE-100、BPE-200、BPE-500、BPE-1300、A-200、A-400、A-600、A-HD、A-NPG、APG-200、APG-400、APG-700、A-BPE-4、701A、T

MPT、A-TMPT、A-TMM-3、A-TMM-3L、及びA-TMMTが挙げられる。

【0054】

また、共栄社化学製ライトエステルシリーズ M、E、NB、IB、EH、ID、L、L-5、L-7、TD、L-8、S、MC、130MA、041MA、CH、THF、BZ、PO、IB-X、HO、HOP、HOA、HOP-A、HOB、A、HO-MS、HO-HH、HO-MPP、G、P-1M、P-2M、EG、2EG、1.4BG、1.6HX、1.9ND、TMP、G-101P、G-201P、BP-2EM、TB、IS、MTG、BO、CL、3EG、4EG、9EG、14EG、NP、M-3F、M-4F、M-6F、FM-108、1.3BG、及び1.10DCがあげられる。

また、共栄社化学製ライトアクリレートシリーズ IAA、L-A、S-A、BO-A、EC-A、MTG-A、130A、DPM-A、PO-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、THF-A、IB-XA、HOA、HOP-A、M-600A、HOA-MS、HOA-MPE、3EG-A、4EG-A、9EG-A、14EG-A、NP-A、1.6HX-A、1.9ND-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、TMP-A、TMP-6EO-3A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A、BA-104、BA-134、及びG-201Pが挙げられる。

【0055】

また、共栄社化学製エポキシエステルシリーズ M-600A、40EM、70PA、200PA、80MFA、3002M、及び3002Aが挙げられる。

また、東亜合成社製アロニックスシリーズ M-101、M-102、M-110、M-111、M-113、M-117、M-120、M-208、M-210、M-211、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-400、M-408、M-450、M-5300、M-5400、M-5600、及びM-5700が挙げられる。

【0056】

さらに、興人社製DMAEA、DMAPAA、DMAA、ACMO、NIPAM、及びDEAA等が挙げられる。

これらのアクリレート系化合物の中でも、熱重合性官能基を2つ以上有する化合物が特に好ましい。

エポキシ系化合物は、エポキシド、及びシクロヘキセンオキシドから選ばれる基を分子内にもつ化合物をいう。

好ましいものの具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、イソシアヌル酸トリグリシジルエステル等が挙げられる。

また、共栄社化学製エポライトシリーズ、40E、100E、200E、400E、70P、200P、400P、1500NP、1600、80MF、100MF、4000、3002等が挙げられる。

これらのエポキシ系化合物の中でも、エポキシド基を2つ以上有する化合物が特に好ましい。

【0057】

メチロール系化合物とは、分子内にメチロール基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体をいう。好ましいものの具体例としては、本州化学工業社製、DML-PC、DML-OC、DML-OCHP、TML-BP、旭有機材工業社製、46DMOC、DM-BIOC-F、26DMPC、DM-BIPC-F、26DMPCHP、TM-BIP-A、TMP等が挙げられる。

アミノ樹脂は、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、グリコール尿素樹脂、ヒドロキシエチレン尿素樹脂、およびこれらの誘導体をいう。好ましいものの具体例と

しては、三和ケミカル社製、ニカラックシリーズ、MW-30HM、MW-100LM、MX-270、MX-280、MX-290、三井サイテック社製、サイメルシリーズ、235、303、1123、1170等が挙げられる。

【0058】

以上述べた架橋剤は単独で使用しても2つ以上混合して使用してもよい。

架橋剤のヒドロキシポリアミドへの配合量は、該ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、1～50質量部が好ましく、3～20質量部がより好ましい。架橋剤の配合量が1質量部未満の場合は、熱硬化後の塗膜の種々の薬品に対する耐薬品性が不十分であり、逆に50質量部を越えると、組成物の安定性もしくはリソグラフィー特性が悪くなる。

【0059】

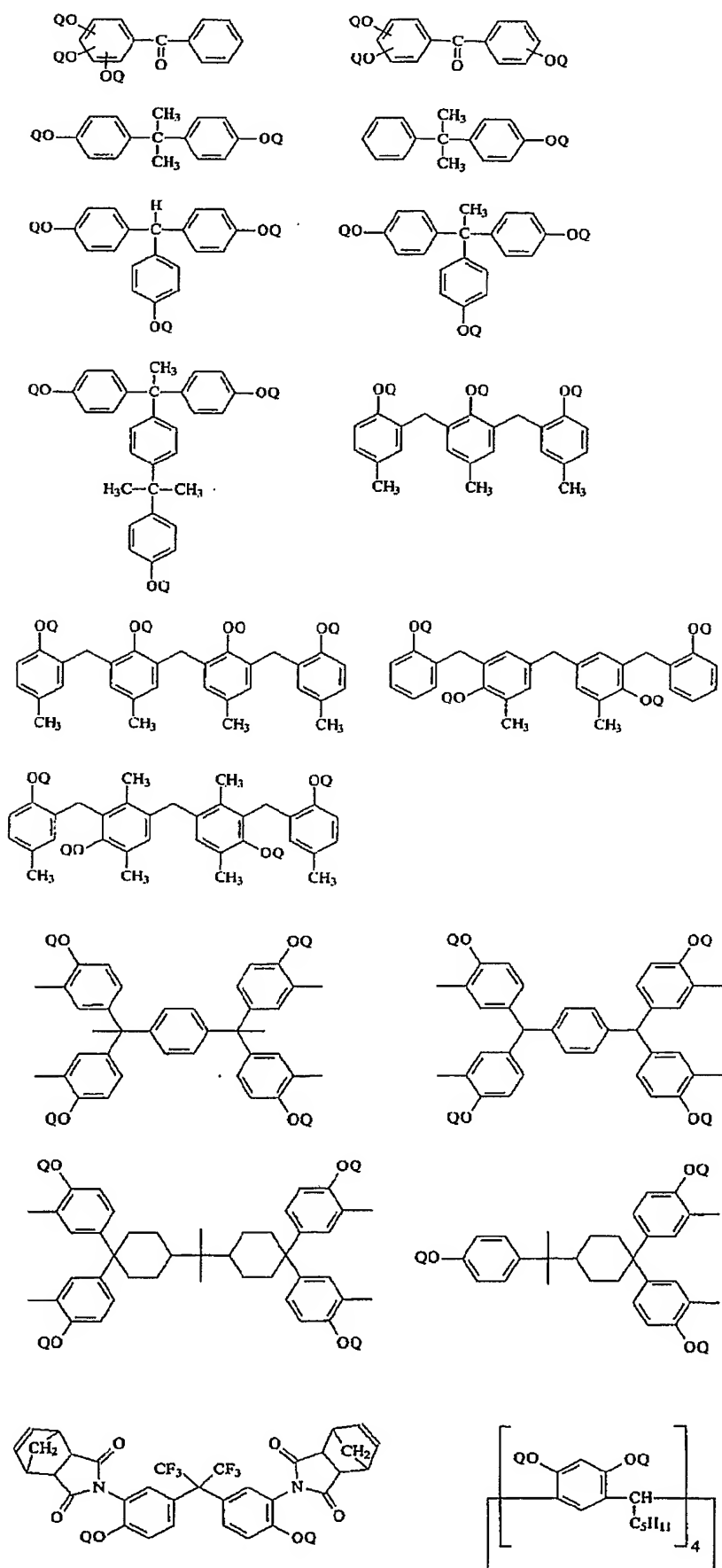
(C) 光活性化化合物

本発明の樹脂組成物はそのまま熱硬化させても使用することも可能であるが、光活性化化合物を添加してポジ型感光性を有する樹脂組成物として使用するとレリーフパターンを形成することができるので好ましい。

好ましい光活性成分（以下、「PAC」ともいう。）としては、感光性ジアゾキノン化合物があげられる。具体的には、1,2-ベンゾキノンジアジド、あるいは1,2-ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許第2,772,972号、同第2,797,213号、同第3,669,658号等により公知の物質を含む。このような化合物の好ましい例としては、下記のものが挙げられる。

【0060】

## 【化 12】



## 【0061】

(式中、Qは水素原子またはナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基であり、すべてのQが同時に水素原子であることはない。)

本発明の樹脂組成物におけるPACの配合量は、ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、PAC1～100質量部が好ましく、5～30質量部がより好ましい。PACの配合量が1質量部未満の場合は、光パターンニング性が不良になりやすく、また現像時の膜減りも大きくなる。逆に100質量部を超えると現像時に残渣が発生し良好なパターンが得られなくなる。

## 【0062】

## (D) 有機溶媒

本発明の樹脂組成物においては、ヒドロキシポリアミド、及び架橋剤を有機溶媒に溶解し、ワニス状にして使用することが、基板への塗布を容易にすることができるので好ましい。

このような有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、及びメチル-3-メトキシプロピオネート等を、単独または混合して使用できる。

## 【0063】

## (E) その他の添加剤

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて染料、界面活性剤、安定剤、基板との密着性を高めるための接着助剤等の添加剤を添加しても良い。また、本発明のポジ型感光性を有する樹脂組成物においては、溶解促進剤を添加することも可能である。

上記添加剤について更に具体的に述べると、染料としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等があげられる。

また、界面活性剤としては、ポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリグリコール類、あるいはその誘導体からなる非イオン系界面活性剤、フロラド(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、あるいはスルフロン(商品名、旭硝子社製)等のフッ素系界面活性剤、KP341(商品名、信越化学工業社製)、DBE(商品名、チッソ社製)、グラノール(商品名、共栄社化学社製)等の有機シロキサン界面活性剤が挙げられる。

## 【0064】

接着助剤としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、t-ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、および各種シランカップリング剤が挙げられる。

シランカップリング剤の具体的な好ましい例としては、3-メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-アミノプロピルトリアルコキシシラン又は3-アミノプロピルジアルコキシアルキルシランと、酸無水物又は酸二無水物の反応物、3-アミノプロピルトリアルコキシシラン又は3-アミノプロピルジアルコキシアルキルシランのアミノ基をウレタン基やウレア基に変換したものが挙げられる。この際のアルキル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基などが、酸無水物としてはマレイン酸無水物、フタル酸無水物などが、酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などが、ウレタン基としてはt-ブトキシカルボニルアミノ基などが、ウレア基としてはフェニルアミノカルボニルア



ミノ基などが挙げられる。

#### 【0065】

また、溶解促進剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物が好ましく、例えば、ビスフェノール、あるいはM t r i s P C、M t e t r a P C等の直鎖状フェノール化合物（本州化学工業社製）、T r i s P-H A P、T r i s P-P H B A、T r i s P-P A等の非直鎖状フェノール化合物（本州化学工業社製）、ジフェニルメタンのフェニル基の水素原子2～5個を水酸基に置換した化合物、3, 3-ジフェニルプロパンのフェニル基の水素原子1～5個を水酸基に置換した化合物、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンと5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の1対2反応物、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）スルホンと1, 2-シクロヘキシルジカルボン酸無水物の1対2反応物などを挙げることができる。

本発明の硬化レリーフパターンの製造方法には、上記のポジ型感光性を有する樹脂組成物が使用され、以下の工程で行われる。

#### 【0066】

まず、該組成物を基板となる半導体ウェハーに塗布する。その時には、該組成物と基板との接着性を高める目的で、あらかじめシランカップリング剤等の接着助剤を基板に前塗布しておいても良い。その塗布方法としては、スピンナーを用いる回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。これらのなかでも、回転塗布法の場合は、スピンナーの回転数を変更することにより容易に膜厚を制御することができるので好ましい。該組成物の塗布膜厚は、最終硬化後の膜厚が0. 1～20  $\mu$ mとなるように設定するのが好ましい。

次に、プリベークして塗膜を乾燥後、マスクを介して、あるいは直接、所望のパターン形状に化学線照射する。乾燥温度は60～135℃であることが好ましい。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200～500 nmの波長のものが好ましく、i 線（波長365 nm）であることが特に好ましい。露光機としては通常コンタクトアライナーやステッパーが使用される。

#### 【0067】

次に照射部を現像液で溶解除去することにより、ポジ型レリーフパターンを得ることができる。

ここで用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

#### 【0068】

次に、現像によって形成したポジ型レリーフパターンをリンスするが、リンス液としては蒸留水を使用するのが好ましい。次に250～400℃で加熱処理を行うことにより、脱水環化反応に加えて、架橋反応が起こり、オキサゾール環を有する耐熱性、耐薬品性に優れた硬化レリーフパターンを得ることができる。

このようにして得られた硬化レリーフパターンを、半導体装置の製造工程において、半導体保護膜や絶縁膜として使用することにより、半導体装置を製造するのに好適に使用することができる。

#### 【実施例】

##### 【0069】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(A) ヒドロキシポリアミドの合成

## 「参考例 1」

1 リットル 3 つ口フラスコに 5-アミノイソフタル酸 18.1 g (0.10 mol) を N-メチル-2-ピロリドン 200 g、ピリジン 15.8 g (0.20 mol) に溶解し、 $\gamma$ -ブチロラクトン 36 g に溶解したクロロギ酸エチル 11.9 g (0.11 mol) を滴下し、室温で 2 時間攪拌した。これを、0℃まで氷冷し、 $\gamma$ -ブチロラクトン 105 g に溶解した塩化チオニル (0.30 mol) 35.7 g を 30 分かけて 10℃を超えないように滴下した。10℃を超えないように氷冷しながら 1 時間攪拌した後、室温に戻し、真空ポンプを用いて、未反応の塩化チオニルと副生物の亜硫酸ガスを留去した。この溶液を反応液 1 とする。

次に、0.5 リットル 三角フラスコに 4, 4'-オキシビス安息香酸ジクロリド 29.5 g (0.10 mol) に  $\gamma$ -ブチロラクトン 90 g を加えて溶解した。この溶液を反応液 2 とする。

## 【0070】

2 リットル セパラブルフラスコに、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン 80.6 g (0.22 mol) を乾燥した N-メチル-2-ピロリドン 283 g に溶解し、ピリジン 31.6 g (0.40 mol) を添加した後、0℃に冷却し、反応液 1 と反応液 2 を別々の滴下漏斗に移し、反応液 1 と反応液 2 を同時に滴下した。滴下終了後、室温に戻し、2 時間攪拌した。反応液を 10 リットル ビーカーに移し、反応液に蒸留水 5 リットルを加えて、生成したポリマーを沈殿させた。上澄みの溶液を除去し、テトラヒドロフラン 1.5 リットルを加えて再溶解した。さらに、蒸留水 5 リットルを加えて、生成したポリマーを沈殿させた。上澄みの溶液を除去し、テトラヒドロフラン 1.5 リットルを加えて再溶解した。この操作をもう一度行ったあと、テトラヒドロフランに置換した陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通し、その溶液を蒸留水 10 リットルに滴下し、沈殿物を濾過により集めて、40℃で 48 時間真空乾燥することで、ヒドロキシポリアミド (A-1) を得た。

## 【0071】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した A-1 のポリスチレン換算重量平均分子量は 12000 (Mw) であった。GPC の分析条件を以下に記す。

カラム: 昭和電工社製 商標名 Shodex 805/804/803 直列

容離液: テトラヒドロフラン 40℃

流速: 1.0 ml/分

検出器: 昭和電工製 商標名 Shodex RI SE-61

## 【0072】

## 「参考例 2」

参考例 1 において、クロロギ酸エチル 11.9 g (0.11 mol) の代わりに、5-ノルボルネン 2, 3-ジカルボン酸無水物 18.1 g (0.11 mol) を用いた以外は、全て参考例 1 と同様にして、ヒドロキシポリアミド (A-2) を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸と 5-ノルボルネン 2, 3-ジカルボン酸無水物の反応には、滴下終了後室温で 150 時間を要した。A-2 のポリスチレン換算重量平均分子量は 14000 (Mw) であった。

## 【0073】

## 「参考例 3」

参考例 1 において、クロロギ酸エチル 11.9 g (0.11 mol) の代わりに、クロトン酸クロリド 11.5 g (0.11 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ヒドロキシポリアミド (A-3) を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸とクロトン酸クロリドの反応には、滴下終了後室温で 2 時間を要した。A-3 のポリスチレン換算重量平均分子量は 12000 (Mw) であった。

## 【0074】

## 「参考例 4」

参考例 1 において、クロロギ酸エチル 11.9 g (0.11 mol) の代わりに、ケイ皮酸クロリド 18.3 g (0.11 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ヒドロキシポリアミド (A-4) を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸とケイ皮酸クロリドの反応には、滴下終了後室温で 2 時間を要した。A-4 のポリスチレン換算重量平均分子量は 9000 (Mw) であった。

#### 【0075】

##### 「参考例 5」

参考例 1 において、クロロギ酸エチル 11.9 g (0.11 mol) の代わりに、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 17.1 g (0.11 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ヒドロキシポリアミド (A-5) を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸とメタクリロイルオキシエチルイソシアネートの反応には、滴下終了後室温で 2 時間を要した。A-5 のポリスチレン換算重量平均分子量は 12000 (Mw) であった。

#### 【0076】

##### 「参考例 6」

実施例 1 において、反応液 1 を作製せず、反応液 2 の 4,4'-オキシビス安息香酸ジクロリドの添加量を 59.0 g (0.20 mol) に変更した以外は、全て参考例 1 と同様にして、ヒドロキシポリアミド (B-1) を得た。B-1 のポリスチレン換算重量平均分子量は 13000 (Mw) であった。

#### 【0077】

##### 「参考例 7」

実施例 1 において、反応液 1 を作製せず、反応液 2 の 4,4'-オキシビス安息香酸ジクロリドをテレフタル酸ジクロリド 37.15 g (0.20 mol) に変更した以外は、全て参考例 1 と同様にして、ヒドロキシポリアミド (B-2) を得た。B-2 のポリスチレン換算重量平均分子量は 10000 (Mw) であった。

#### (B) PAC の合成

#### 【0078】

##### 「参考例 8」

容量 1 L のセパラブルフラスコに 2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン 109.9 g (0.30 mol)、テトラヒドロフラン (THF) 330 g、ピリジン 47.5 g (0.60 mol) を入れ、これに室温下で 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物 98.5 g (0.60 mol) を粉体のまま加えた。そのまま室温で 3 日間攪拌反応を行ったあと、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法にて反応を確認したところ、原料は全く検出されず、生成物が単一ピークとして純度 99% で検出された。この反応液をそのまま 1 L のイオン交換水中に攪拌下で滴下し、析出物を濾別した後、これに THF 500 mL を加え攪拌溶解し、この均一溶液を陽イオン交換樹脂：アンバーリスト 15 (オルガノ社製) 100 g が充填されたガラスカラムを通し残存するピリジンを除去した。次にこの溶液を 3 L のイオン交換水中に高速攪拌下で滴下することにより生成物を析出させ、これを濾別した後、真空乾燥した。

#### 【0079】

生成物がイミド化していることは、IR スペクトルで  $1394\text{ cm}^{-1}$  および  $1774\text{ cm}^{-1}$  のイミド基の特性吸収が現れ  $1540\text{ cm}^{-1}$  および  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近のアミド基の特性吸収が存在しないこと、および NMR スペクトルでアミドおよびカルボン酸のプロトンのピークが存在しないことにより確認した。

次に、該生成物 65.9 g (0.10 mol)、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドを 53.7 g (0.20 mol)、アセトン 560 g 加え、20℃で攪拌溶解した。これに、トリエチルアミン 21.2 g (0.21 mol) をアセトン 106.2 g で希釈したものを、30 分かけて一定速度で滴下した。この際、反応液は氷水浴などを用いて 20~30℃ の範囲で温度制御した。

#### 【0080】

滴下終了後、更に30分間、20℃で攪拌放置した後、36重量%濃度の塩酸水溶液5.6gを一気に投入し、次いで反応液を氷水浴で冷却し、析出した固形分を吸引濾別した。この際得られた濾液を、0.5重量%濃度の塩酸水溶液5Lに、その攪拌下で1時間かけて滴下し、目的物を析出させ、吸引濾別して回収した。得られたケーキ状回収物を、再度イオン交換水5Lに分散させ、攪拌、洗浄、濾別回収し、この水洗操作を3回繰り返した。最後に得られたケーキ状物を、40℃で24時間真空乾燥し、感光性ジアゾキノン化合物(Q-1)を得た。

【 0 0 8 1 】

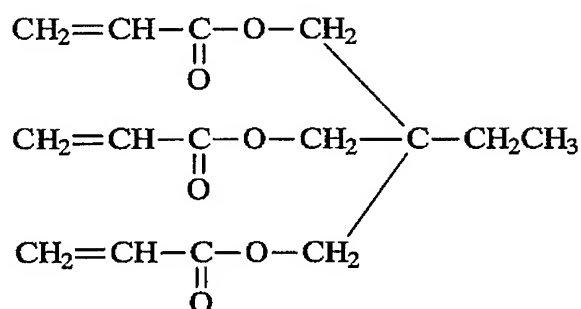
### ＜樹脂組成物の調製＞

上記参考例 1 から 7 にて得られたヒドロキシポリアミド (A-1 から A-5、及び B-1 から B-2) 100 質量部、上記参考例 8 にて得られた感光性ジアゾキノン化合物 (Q-1) 20 質量部、下記式 C-1、C-2、C-3、または C-4 の構造を有する架橋剤 10 質量部を GBL 170 質量部に溶解した後、0.2  $\mu$ m のフィルターで濾過して、表 1 に記載した実施例 1 ~ 20、及び比較例 1 ~ 6 の樹脂組成物を調製した。ただし、比較例 6 は、組成物が、ゲル化し、ワニスを作成することができなかった。

(C-1) トリメチロールプロパントリアクリレート

【 0 0 8 2 】

【化 1 3】

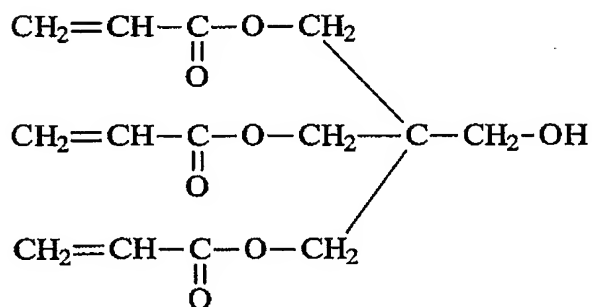


【 0 0 8 3 】

(C-2) ペンタエリスリトールトリアクリレート

【 0 0 8 4 】

【化 1 4】

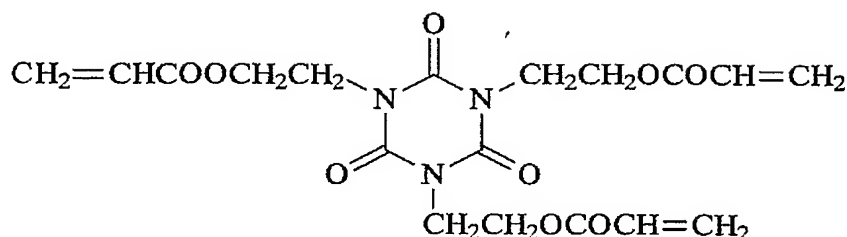


【 0 0 8 5 】

(C-3) 東亜合成社製アロニックスM-315 (イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート)

【0086】

## 【化15】

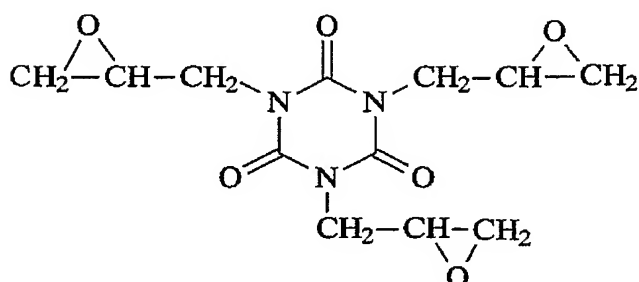


## 【0087】

(C-4) トリグリシジルイソシアヌレート

## 【0088】

## 【化16】



## 【0089】

実施例及び比較例で作製した樹脂組成物を東京エレクトロン社製スピンコーター (Clean Track Mark 7) にて、基板である5インチシリコンウェハーにスピン塗布し、135℃で120秒間ホットプレートにてプリバークを行った。物性評価、耐薬品性試験、耐フラックス試験用には膜厚6.5μmの塗膜を作製し、リソグラフィー特性評価用には、膜厚4.5μmの塗膜を作製した。膜厚は大日本スクリーン製造社製膜厚測定装置 (ラムダエース) にて測定した。

なお、感光性ジアゾキノン化合物を含まない樹脂組成物である実施例14～20については、物性評価、耐薬品性試験、及び耐フラックス試験のみ実施し、リソグラフィー特性評価は実施しない。

## 【0090】

作製した物性評価、耐薬品性試験、及び耐フラックス試験用塗膜付きウェハーは、昇温式オープンであるVF200B (光洋サーモシステム社製) を用いて窒素雰囲気下、350℃、1時間加熱し、ポリベンゾオキサゾール樹脂からなる塗膜付きウェハーを作製した。このウェハー上の塗膜を用いて、物性評価として、ガラス転移温度、熱分解温度を測定した。また、耐薬品性試験、耐フラックス試験の評価も行った。

## 【0091】

各特性の測定評価方法は次の通りとし、その測定結果は各表に示した。

## 1. 熱分解温度

熱分析装置 (島津製作所製、形式名DTG-60A) を用いて、窒素ガス50ml/min. フロー下、昇温速度10℃/min. の条件により、実施例及び比較例の樹脂組成物を硬化させた塗膜を処理し、重量の減少量が5%に到達した温度を5%重量減少温度とした。測定結果を表2に示す。

## 2. ガラス転移温度

実施例及び比較例の樹脂組成物を硬化させた塗膜のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を、熱機械分析装置 (島津製作所製、形式名TMA-50) を用いて測定した。測定条件は、試料長10mm、定荷重200g/mm<sup>2</sup>、測定温度範囲25℃～450℃、昇温速度10℃/min、窒素雰囲気である。測定結果を表2に示す。

## 【0092】

## 3. 耐薬品性試験

実施例及び比較例の樹脂組成物を硬化させた塗膜を上記方法で5インチウェハー上に作製し、その膜厚(T1)を測定した。そのウェハーを約10cm角に切断し、耐薬品性試験用のサンプルを作製した。

200ミリリットルトルビーカーに、ジメチルスルフォキシド(DMSO)96gに、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド5水和物(TMAH)4gを加え、DMSO/TMAH溶液を作成した。該溶液を65℃まで加熱し、耐薬品性試験用のサンプルを30分間浸漬した。その後サンプルを純水で洗い、乾燥させた後、該塗膜の膜厚(T2)を測定し、T1と比較し、残膜率( $T2/T1 \times 100$ )を計算した。また、試験後の塗膜の形状を光学顕微鏡にてクラックの有無を観察した。

さらに、上記DMSO/TMAH溶液の代わりに、剥離液(ダイナロイ社製 Uresolve SG:メトキシエタノール80%、N-メチルピロリドン15%、水酸化カリウム5%)を使用し、80℃で20分浸漬し同様に、残膜率とクラックの有無を観察した。

評価結果を表3に示す。この時、比較例6はワニスを作製することが出来なかった為、評価することが不可能であった。

実施例1~20は、すべて良好な耐薬品性を有した。それに対して、比較例1~5では、Uresolve SGを使用した場合には、溶解してしまった。

## 【0093】

## 4. 耐フラックス試験

耐薬品性試験の評価と同様に、実施例及び比較例の樹脂組成物を硬化させた塗膜を上記方法で5インチウェハー上に作製し、その膜厚(T1)を測定した。該塗膜の上にフラックス(日本アルファメタルズ社製 商標名ソルボンド、品番R5003)をスピンコート(500回転毎分で20秒間)した。これをメッシュベルト式連続焼成炉(光洋サーモシステム社製、型式名6841-20AMC-36)を用いた、模擬的な半田リフロー条件で、窒素雰囲気下、ピーク温度260℃、1分加熱した。

上記模擬リフロー処理後の該塗膜を、キシレンに10分間、次いで2-プロパノールに10分間浸漬静置してフラックスを除去し、乾燥させた後、該塗膜の膜厚(T2)を測定し、T1と比較し、残膜率( $T2/T1 \times 100$ )を計算した。また、光学顕微鏡下で観察してパターンのダメージ、主にクラックやしわの発生の有無を評価した。

評価結果を表3に示す。この時、比較例6はワニスを作製することが出来なかった為、評価することが不可能であった。

実施例1~20は、すべて良好な耐フラックス性を有した。対して、比較例1~5では評価後の膜にクラックが発生した。

## 【0094】

## 5. リソグラフィ特性評価(限界露光量と現像時間)

作製したリソグラフィ特性評価用の4.5μm塗膜付きウェハーに、テストパターン付きレチクルを通して、水銀ランプのi線(365nm)で露光するニコン社製i線ステッパー(NSR2005i8A)を用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。これをクラリアントジャパン社製アルカリ現像液(2.38%TMAH水溶液、品番AZ300MIF)を用い、23℃の条件下で現像後膜厚が3.8μmとなるように現像時間を調整して現像を行い、ポジ型レリーフパターンを作製した。10μmの正方形のパターンが解像する露光量を限界露光量とし、現像時間と限界露光量を表4に示す。

この時、比較例6はワニスを作製することが出来なかった為、評価することが不可能であった。

実施例1~13は、すべて良好なi線ステッパーによるパターンニング性能を有した。対して、比較例1~4では良好なパターンニング性能を有したが、比較例6は評価できなかった。

## 【0095】

【表 1】

|        | ヒドロキシポリアミド | 架橋剤 | 感光性ジアゾキノン化合物 |
|--------|------------|-----|--------------|
| 実施例 1  | A-1        | C-1 | Q-1          |
| 実施例 2  | A-1        | C-2 | Q-1          |
| 実施例 3  | A-1        | C-3 | Q-1          |
| 実施例 4  | A-1        | C-4 | Q-1          |
| 実施例 5  | A-2        | C-1 | Q-1          |
| 実施例 6  | A-2        | C-4 | Q-1          |
| 実施例 7  | A-3        | C-1 | Q-1          |
| 実施例 8  | A-3        | C-2 | Q-1          |
| 実施例 9  | A-3        | C-3 | Q-1          |
| 実施例 10 | A-3        | C-4 | Q-1          |
| 実施例 11 | A-4        | C-1 | Q-1          |
| 実施例 12 | A-4        | C-2 | Q-1          |
| 実施例 13 | A-5        | C-1 | Q-1          |
| 実施例 14 | A-1        | C-1 | なし           |
| 実施例 15 | A-1        | C-2 | なし           |
| 実施例 16 | A-1        | C-4 | なし           |
| 実施例 17 | A-2        | C-1 | なし           |
| 実施例 18 | A-3        | C-2 | なし           |
| 実施例 19 | A-4        | C-2 | なし           |
| 実施例 20 | A-5        | C-1 | なし           |
| 比較例 1  | B-1        | C-1 | Q-1          |
| 比較例 2  | B-1        | C-2 | Q-1          |
| 比較例 3  | B-1        | C-3 | Q-1          |
| 比較例 4  | B-1        | C-4 | Q-1          |
| 比較例 5  | B-1        | C-1 | なし           |
| 比較例 6  | B-2        | C-1 | Q-1          |

【0096】

【表 2】

|         | 5 % 重量減少温度 (℃) | ガラス転移温度 (℃) |
|---------|----------------|-------------|
| 実施例 1   | 4 6 5          | 3 2 0       |
| 実施例 2   | 4 6 0          | 3 2 0       |
| 実施例 3   | 4 6 0          | 3 1 5       |
| 実施例 4   | 4 6 0          | 3 3 0       |
| 実施例 5   | 4 6 0          | 3 2 0       |
| 実施例 6   | 4 6 5          | 3 3 0       |
| 実施例 7   | 4 6 5          | 3 0 5       |
| 実施例 8   | 4 6 5          | 3 1 0       |
| 実施例 9   | 4 6 0          | 3 0 5       |
| 実施例 1 0 | 4 6 5          | 3 2 0       |
| 実施例 1 1 | 4 5 5          | 3 0 0       |
| 実施例 1 2 | 4 5 5          | 3 0 0       |
| 実施例 1 3 | 4 6 0          | 3 1 5       |
| 実施例 1 4 | 4 6 5          | 3 1 5       |
| 実施例 1 5 | 4 6 0          | 3 1 5       |
| 実施例 1 6 | 4 6 0          | 3 3 0       |
| 実施例 1 7 | 4 6 0          | 3 2 0       |
| 実施例 1 8 | 4 6 0          | 3 1 0       |
| 実施例 1 9 | 4 6 5          | 3 1 0       |
| 実施例 2 0 | 4 6 0          | 3 1 5       |
| 比較例 1   | 4 6 0          | 3 1 0       |
| 比較例 2   | 4 6 0          | 3 1 0       |
| 比較例 3   | 4 5 5          | 3 0 5       |
| 比較例 4   | 4 5 0          | 3 1 0       |
| 比較例 5   | 4 6 0          | 3 1 0       |
| 比較例 6   | 評価不能           | 評価不能        |

【0 0 9 7】



【表 3】

|        | DMSO/TMAH 耐薬品性 |      | Uresolve SG 耐薬品性 |      | 耐フラックス試験 |      |
|--------|----------------|------|------------------|------|----------|------|
|        | 残膜率            | クラック | 残膜率              | クラック | 残膜率      | クラック |
| 実施例 1  | 101            | なし   | 102              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 2  | 102            | なし   | 102              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 3  | 101            | なし   | 103              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 4  | 103            | なし   | 105              | なし   | 101      | なし   |
| 実施例 5  | 101            | なし   | 102              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 6  | 103            | なし   | 105              | なし   | 101      | なし   |
| 実施例 7  | 101            | なし   | 102              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 8  | 101            | なし   | 102              | なし   | 105      | なし   |
| 実施例 9  | 102            | なし   | 103              | なし   | 107      | なし   |
| 実施例 10 | 102            | なし   | 105              | なし   | 107      | なし   |
| 実施例 11 | 104            | なし   | 99               | なし   | 107      | なし   |
| 実施例 12 | 104            | なし   | 98               | なし   | 105      | なし   |
| 実施例 13 | 102            | なし   | 102              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 14 | 100            | なし   | 102              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 15 | 102            | なし   | 101              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 16 | 102            | なし   | 105              | なし   | 102      | なし   |
| 実施例 17 | 101            | なし   | 101              | なし   | 101      | なし   |
| 実施例 18 | 102            | なし   | 102              | なし   | 100      | なし   |
| 実施例 19 | 104            | なし   | 100              | なし   | 106      | なし   |
| 実施例 20 | 101            | なし   | 101              | なし   | 102      | なし   |
| 比較例 1  | 99             | なし   | 0 (溶解)           | 溶解   | 110      | あり   |
| 比較例 2  | 95             | なし   | 70 (溶解)          | 溶解   | 110      | あり   |
| 比較例 3  | 102            | なし   | 0 (溶解)           | 溶解   | 115      | あり   |
| 比較例 4  | 102            | なし   | 0 (溶解)           | 溶解   | 110      | あり   |
| 比較例 5  | 100            | なし   | 0 (溶解)           | 溶解   | 110      | あり   |
| 比較例 6  | 評価不能           | 評価不能 | 評価不能             | 評価不能 | 評価不能     | 評価不能 |

【0098】

【表 4】

|        | 限界露光量 (mJ / cm <sup>2</sup> ) | 現像時間 (秒) |
|--------|-------------------------------|----------|
| 実施例 1  | 250                           | 46       |
| 実施例 2  | 250                           | 38       |
| 実施例 3  | 250                           | 36       |
| 実施例 4  | 300                           | 54       |
| 実施例 5  | 250                           | 32       |
| 実施例 6  | 300                           | 52       |
| 実施例 7  | 450                           | 112      |
| 実施例 8  | 450                           | 92       |
| 実施例 9  | 400                           | 90       |
| 実施例 10 | 450                           | 120      |
| 実施例 11 | 275                           | 66       |
| 実施例 12 | 275                           | 58       |
| 実施例 13 | 275                           | 58       |
| 比較例 1  | 225                           | 76       |
| 比較例 2  | 225                           | 62       |
| 比較例 3  | 225                           | 56       |
| 比較例 4  | 225                           | 52       |
| 比較例 6  | 評価不能                          | 評価不能     |

## 【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明の樹脂組成物は、半導体装置用の保護膜、もしくは層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、又は液晶配向膜等の分野で、好適に使用することができる。

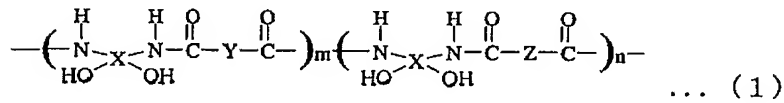
## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 光活性化合物を添加してポジ型感光性樹脂組成物として使用した場合には露光機によるリソグラフィが可能であり、有機溶媒への溶解性が高いと共に、加熱硬化後の耐熱性、耐薬品性、耐フラックス性に優れた耐熱性樹脂を与える樹脂組成物を提供する

【解決手段】 (A) 一般式(1)で表わされる構造を有する、ヒドロキシポリアミド100質量部、(B) 架橋剤1～50質量部を含むことを特徴とする樹脂組成物。

## 【化1】



【選択図】 選択図なし



特願 2 0 0 4 - 3 0 0 6 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 2 7 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿一丁目 2 3 番 7 号

氏 名

旭化成エレクトロニクス株式会社